

(19) 日本国特許庁 (J P)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-309457

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int. Cl. 6

B01J 8/06

19/00

識別記号

F I

B01J 8/06

19/00

J

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L 外国語出願 (全41頁)

(21) 出願番号	特願平10-113320	(71) 出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン カールーボッシューストラーセ 38
(22) 出願日	平成10年(1998)4月23日	(72) 発明者	フォルカー シュリープハーケ ドイツ連邦共和国 シファースシュタット カイザーコンラートシュトラーセ 29
(31) 優先権主張番号	1 9 7 1 7 1 6 5 . 6	(72) 発明者	ウルリヒ ハモン ドイツ連邦共和国 マンハイム ニーチェ シュトラーセ 30
(32) 優先日	1997年4月23日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応装置及び流動材料の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 管形反応器中の代表的な条件下での温度を測定することができる装置及び方法を提供すること。

【解決手段】 温度測定ユニットを備えている管形反応器及び温度測定ユニットを備えていない管形反応器を、導入される固体粒子の質量が当該の管形反応器の自由横断面積に対して正比例し、かつ、管形反応器中の流れ抵抗又は圧力降下、ひいては平均直線速度が自由横断面積に比例するガス流量が管を通過する際同一であるように設定する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体粒子を充填した少なくとも2つの同型の管形反応器からなり、その際、少なくとも1つの管形反応器が温度測定ユニットを備えている反応装置において、それぞれの管形反応器の固体粒子質量と自由横断面積との比、及び自由横断面に対し比例的に横方向で導入される不活性ガスにより測定される圧力降下の両者がそれぞれの管形反応器全体にわたり同一になるように管形反応器が設計されていることを特徴とする反応装置。

【請求項2】 更に、それぞれの管形反応器が、自由横断面積の周に対する比が等しいように設計されている、請求項1記載の装置。

【請求項3】 圧力降下が、異なる寸法及び／又は異なる形状を有する固体粒子により調整されている、請求項1又は2記載の装置。

【請求項4】 圧力降下が、次の式：

$$m_{\text{ fines }} = m_{\text{ tot }} \frac{p_m - p_1}{p_2 - p_1} \quad (1)$$

(式中、 $m_{\text{ fines }}$  は微細フラクシオンの質量を表し、 $m_{\text{ tot }}$  は固体粒子及び微細フラクシオンの合計の質量を表し、 $p_m$  は温度測定ユニットを備えていない管形反応器中の平均圧力降下を表し、 $p_1$  は固体粒子を充填した場合の、温度測定ユニットを備えている管形反応器中の圧力降下を表し、かつ  $p_2$  は温度測定ユニットを備えており、かつ微細フラクシオンを充填した管形反応器中の圧力降下を表す) に基づき、固体粒子の微細フラクシオンによって調整されている、請求項1から3までのいずれか1項記載の装置。

【請求項5】 温度測定ユニットが管形反応器内に軸方向に転移可能でかつ中央に配置されている、請求項1から4までのいずれか1項記載の装置。

【請求項6】 温度測定ユニットが多数の素子からなり、それらの測定点が管形反応器の異なる軸方向の位置に配置されている、請求項1から4までのいずれか1項記載の装置。

【請求項7】 請求項1から6までのいずれか1項記載の反応装置を使用することにより、熱エネルギーを発生又は消費している際の流動材料を処理する方法において、流動材料を、固体粒子を充填した少なくとも2つの同型の管形反応器からなり、その際、少なくとも1つの反応器が温度測定ユニットを備えている反応装置を貫流させ、温度測定ユニットを備えた前記反応器内で温度を測定することを特徴とする流動材料の処理方法。

【請求項8】 反応装置中の流速を0.02～2.0 m/sに設定する、請求項7記載の方法。

【請求項9】 管形反応器中で進行する反応が発熱反応、特に酸化反応であり、該反応を固体粒子として不均一系触媒を使用して実施する、請求項7又は8記載の方

法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体粒子を充填した同型の管形反応器であり、その際少なくとも1つの反応器が温度測定ユニットを有する管形反応器中における代表的な温度測定のための装置及び方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 発熱反応、例えば工業的規模での酸化反応は、しばしば熱伝導の問題、及び限られた滞留時間分布の理由から、管形反応器（例えば、米国特許第3147084号明細書、ドイツ国特許第1185590号明細書及びドイツ国特許第2903582号明細書参照）中で実施され、この場合通常は、反応容積は管中に制限され、かつ管間の空隙には加熱又は冷却のために貫流する流動熱伝導媒体が存在する。一般的に、反応は不均一系触媒を用いた気相反応として実施される。使用される触媒は一般的に、非担持型触媒又は活性成分で被覆した同じ幾何学的形状の担体材料である。このような反応器は化学工業、例えば $\alpha$ -キシレンからの無水フタル酸の製造又はプロペンもしくはプロパンからのアクロレインもしくはアクリル酸の製造において使用される（例えば、ドイツ国特許出願公開第1962431号明細書及びドイツ国特許出願公開第2943707号明細書参照）。

【0003】 反応器の状態、期待される生成物の品質及び転化率のいずれの評価も反応器中における反応成分の流路に沿った温度に著しく左右される。通常、この温度プロファイル（鉛直温度分布）は熱電対又は抵抗温度計により得られる。工業的使用のためには、熱電対又は抵抗温度計は損傷に対し機械的に保護されている。この目的のために、これらは通常温度計保護スリーブの内部に嵌入されている。しかしながら、このような温度計スリーブは、一定の容積を占有し、ひいては一般的に流動プロフィールを変化させ、それにより温度計スリーブを備えている管の圧力降下の挙動を変化させるという欠点を有する。他面では、温度測定は、すべての管形反応器を代表する1つ以上の管形反応器で実施することが重要であるので、温度が測定される管形反応器中での反応プロセスは、温度測定ユニットを備えていない管形反応器中でのプロセスと同一であることが要求される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の課題は、管形反応器中の代表的な条件下での温度を測定することができる装置及び方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 意想外にも、前記課題は、温度測定ユニットを備えている管形反応器及び温度測定ユニットを備えていない管形反応器を、導入される固体粒子の質量が当該の管形反応器の自由横断面積に対

して正比例し、かつ、管形反応器中の流れ抵抗又は圧力降下、ひいては平均直線速度が自由横断面積に比例するガス流量が管を通過する際同一であるように設定すれば、解決されることが判明した。これらの2つの条件を満たすならば、温度測定ユニットを備えている管形反応器及び温度測定ユニットを備えていない管形反応器中で確立された条件は反応動力学及びサーマル・ターム (thermal term) 的に比較可能である。

【0006】従って、本発明は、固体粒子を充填した少なくとも2つの同型の管形反応器からなり、その際少なくとも1つの管形反応器が温度測定ユニットを備えている装置に関し、該装置は、それぞれの管形反応器の固体粒子質量と自由横断面積との比、及び自由横断面積に対し比例的に横方向で導入される不活性ガスにより測定される圧力降下の両者がそれぞれの管形反応器全体にわたり同一になるように管形反応器が設計されていることを特徴とする。更に、本発明は、熱エネルギーを発生又は消費している際の流動材料を処理する方法に関し、該方法は、流動材料を、固体粒子を充填した少なくとも2つの同型の管形反応器からなり、その際少なくとも1つの反応器が温度測定ユニットを備えている反応装置を貫流させ、温度測定ユニットを備えた前記反応器内で温度を測定することを特徴とし、その際、該方法は、固体粒子を充填した少なくとも2つの同型の管形反応器からなり、その際少なくとも1つの管形反応器が温度測定ユニットを備えている反応装置であって、それぞれの管形反応器の固体粒子質量と自由横断面積との比と、及び自由横断面積に対し比例的に横方向で導入される不活性ガスにより測定される圧力降下との両者がそれぞれの管形反応器全体にわたり同一になるように管形反応器が設計されている反応装置を使用する。これらの管形反応器は、それぞれの管形反応器の固体粒子の質量と自由横断面積との比、及び横断面積当たり貫通する反応性気体の容量の両者が、それぞれの管形反応器全体にわたり同一であるように設計されている。本発明の有利な実施態様は、以下の記載、実施例、図面及び従属請求項に記載されている。

#### 【0007】

【実施例】使用できる管形反応器の型はいかなる特別な制限を受けない。原則的に、全ての管形反応器、例えば多管式反応器、触媒を被覆した熱交換器などが適当であり、その際多管式反応器を使用するのが有利である。複数の反応管に関する、これらの使用管の数、管の配置、使用管の長さ、反応媒体側と熱伝導媒体側の両者における注入口領域及び排出口領域の設計、循環する熱伝導媒体の容量、及び熱伝導媒体の流路（例えば、交差流、並流又は向流）を変更してもよい。熱の除去又は熱供給を制御するために、同時に熱交換器として設計された、すなわち、反応体が管内部にあり、一方管間の空隙には、貫流する流体の熱伝導媒体が存在する多管式反応器が有

利に使用される。以下には、温度測定ユニットを備えていない管形反応器を「反応管」と、一方温度測定ユニットを備えている管形反応器を「サーモ管」とも記載する。

【0008】本発明の特に有利な実施例においては、管形反応器は、温度測定ユニットを備えている管の場合及び温度測定ユニットを備えていない管の場合の両者において、それぞれの管形反応器の自由横断面積の周に対する比が等しくなるように設計されている。それによって、2つの型の管内で達成される条件は特にほとんど同一になる。

【0009】同様に、温度測定ユニットを備えている管形反応器と温度測定ユニットを備えていない管形反応器とにおいて、触媒を充填した反応器容積の熱交換器の周面積に対する比が同一であることを保証する幾何学的な条件が満たされる場合が特に有利である。

【0010】本発明によれば、管形反応器に固体粒子、特に触媒を充填する。一般的に以下に「触媒」又は「触媒粒子」と記載している場合には、これもまた固体粒子に関する。固体粒子のタイプ又は触媒のタイプは実施する反応に依存し、反応自体のタイプはいかなる制限も受けない。原則的に、本新規方法は、温度変化が起こる、すなわち熱エネルギーの発生又は消費が起こる全ての反応のための流動材料の処理に適当である。更にまた、該方法は、温度が重要である及び／又は材料の変換を含むあらゆるタイプの物理化学的プロセスのために適当である。従って、例えば、多管式熱交換器中において流体流の加熱を同じ原理に基づき測定することができる。特に適当なのは発熱反応、中でも列記すれば酸化、脱水素化、水素化及び酸化脱水素反応であり、例として $\alpha$ -キシレンからの無水フタル酸、プロペンからのアクロレイン、プロペン／アクロレインからのアクリル酸の製造又はメタクロレインからのメタクリル酸の製造が挙げられる。しばしば、酸化反応は、触媒が固体粒子として存在する、不均一に触媒される反応である。一般的に、このような反応は、特に非担持型触媒又は活性材料で被覆した担体材料を使用して、気相反応として実施される。反応管及びサーモ管の内部で、種々の幾何学的形状及び大きさの固体粒子を使用することができ、典型的寸法で表せば1mm～40mmの寸法が特に有利である。同様に、一般的には回避されるべきであるが、導入される前記の固体粒子の床の高さも変えることができる。

【0011】固定粒子、特に触媒上での適当な圧力降下、ひいては流量の設定は、適宜に種々の寸法及び／又は種々の形状の固体粒子を使用することにより実施することができる。有利には、固体粒子をサーモ管中では、反応管中で触媒の成形体とは異なる圧力降下を惹起する、種々の形状の触媒体又は不活性成形体と混合する。サーモ管中での圧力降下を反応管中での圧力降下と比較してどの程度増大させるか又は低下させるかにより、有

利にはサーモ管中の触媒を、元来の触媒成形体から製造される規定の寸法の触媒碎片、又はより大きな成形体と混合する。もう1つの選択は、反応管中に、攪乱体 (disturbing body) 又はバップルを取り付けることである。

【0012】本発明の有利な実施例においては、サーモ管中の圧力降下を、該圧力降下が反応管におけるより小さい場合には、次のようにして(サーモ管及び反応管中の触媒質量が等しくなるように)調整する：まず第一に、微細フラクシオンを前記の触媒材料から製造する。この製造は、幾何学的に類似しているが、より小さい触媒成形体を製造方法により製造する、又は幾何学的に類似してより小さい成形体を製造する、あるいはまた反応管中で使用される材料の寸法を縮小しかつ寸法を縮小した材料の特定のフラクシオンを篩い分けることにより実施することができる。この大きな流れ抵抗を有する触媒を以下では「微細フラクシオン」とも記載する。まず、触媒材料を充填した場合の反応管中の平均圧力降下  $P_m$  を測定し、次いで、同じ触媒材料(同じ量の)を充填した場合の、充填すべきサーモ管中の圧力降下を測定する。後者の圧力降下を  $P_1$  とする。次いで、サーモ管内に存在する触媒材料を吸引により除去し、引き続き、同じ質量の微細フラクシオンを充填する。この結果生じた圧力降下を  $P_2$  とする。下式(I)に基づき、今や、2つの質量の合計  $m_{tot}$  がいずれの場合でも反応管中に導入される触媒材料の質量とまさに同じになるためには、どの程度の量の微細フラクシオンを反応管中で使用する触媒材料と混合すべきかを決定する。従って、微細フラクシオンの質量を決定するための方程式は：

【0013】

【数2】

$$m_{finer} = m_{tot} \frac{P_m - P_1}{P_2 - P_1} \quad (I)$$

【0014】で示される。

【0015】前記の触媒材料と微細フラクシオンを均質に混合し、かつサーモ管中に導入する。その際、ガス流量が自由横断面積に比例する場合に達成される圧力降下は、反応管の値の範囲内の±8%である。この手順により、反応管とサーモ管の横断面積が異なっていたとしても、同一の触媒量により反応管における同一の圧力降下を生ぜしめることができる。

【0016】この方法の特に有利な点は、サーモ管中の圧力降下が反応管中と同じ最終値を実質的に想定するだけでなく、同時に反応管の場合と同様に床の高さに伴い単調に増大することである。このような利点は、攪乱体を床中で使用する場合には達成されない。

【0017】サーモ管中の圧力降下が反応管に関して測定された圧力降下よりも大きい場合には、上記の方法は修正が必要である。この場合、混合のために、バラ荷と

同様に、反応管中に導入される触媒よりも低い圧力降下を生じる触媒を使用する。

【0018】固体粒子を充填した管形反応器は、有利には、特に工業的に関連した条件下で重要であるタイプの乱流をとまなう。これは0.02~20m/sの流体貫流の直線速度に相当し、この直線速度は特に0.3~5m/sである。管形反応器中の圧力降下は有利に0.05~2bar、特に0.1~1.5barの範囲である。

【0019】温度測定ユニットとして適当なものは、反応器中で温度を測定するために慣用的に使用される熱電対又は抵抗温度計である。これらの温度測定ユニットのタイプはいかなる特別の制限も受けない。この関係においては、2つのタイプの設計が特に好適であることが立証された。第1の設計においては、熱電対又は抵抗温度計は測定を実施する反応器中に軸方向で転移可能でかつ中央に取り付けられており、かつ温度プロファイルは軸方向の転移により得られる。第2の設計においては、複数の素子が使用され、これらの測定点は、管形反応器に沿った温度プロファイルに関する情報を提供するように反応器中の軸上の異なる位置に配置されている。非常にまれな場合においては、1つの固定点での簡単な測定で十分である。有利には、温度測定ユニットは熱電対又は抵抗温度計だけでなく、特に工業的使用において機械的に損傷から保護するため、装着する温度計保護スリーブをも有している。

【0020】本発明による方法は、それ自体有利であることが実施した一連の試験で立証された。以下に、本発明の有利な実施例を表す試験によって本発明を説明する。これらの実施例は、サーモ管の横断面積が反応管の面積より大きい場合を示すものである。

【0021】試験方法

実験装置は、加熱媒体が融解塩である加熱浴に導入される種々の直径20~30mmの管のためのホルダからなる。プロペン、窒素、蒸気及び空気を、制御された方法により試験管の上端から導入することができる。使用管は長さ2.80mを有し、そのうちの2.50mを加熱する。これらの管は、ドイツ国特許第2338111

(C2)号明細書において特許請求された直径3mmを有する球状のBASF触媒を収容し、該触媒は一般的な組成：

$Mo_1, Bi, Me(1), Me(2), Me(3), Me(4), Me(5), Zn, O,$

【式中、Me(1)はIn及び/又はLa、Me(2)はFe及び/又はCu、Me(3)はNi及び/又はCo、Me(4)は、P、B、As、Cr、V、及び/又はWからなる群から選択される少なくとも1つの元素、Me(5)は、Cd、Ta、Nb、Ag、Pb、Mn、Re、Mg、Ca及び/又はBaからなる群から選択される少なくとも1つの元素、aは0.1~6、有利に0.5~3、bは0.005~3、有利に0.01~

2、cは0.1~8、有利に0.3~6、dは4~12、eは0~6、有利に0.05~5、fは0~3、gは36~102、有利に38~95、hは0.1~10、有利に0.5~6である]を有している。

【0022】特別な場合においては、ドイツ国特許第2338111(C2)号明細書の実施例9に相応する触媒を使用した、すなわち該組成は

$\text{Mo}_x, \text{Bi}_x, \text{In}_x, \text{Fe}_x, \text{Ni}_x, \text{P}_x, \text{Zn}_x, \text{O}_x$

(式中、gは触媒の酸化状態の関数としての化学量論的に所望の酸素数である)である。この管の下端で、管を2×2mmの正方形の開口、及び直径を約0.5mm有するワイヤーの金網で閉じた。反応ガス混合物を貫流式で反応器中を通過させた。

【0023】試験パラメータを次のように設定した：

塩浴温度： 355℃、

プロペン流量： 125 l (s. p. p.) / h、

空気流量： 1000 l / h、

窒素流量： 1000 l / h、

蒸気流量： 500 l / h。

【0024】これらのパラメータを全ての試験(No. 1~9)で維持した。

【0025】試験1では、管形反応器での圧力降下は、触媒を充填しかつ底部を開放した管を介して空気1.5 m<sup>3</sup>/hを貫通させ、かつこのガス流量、すなわち出口圧の正味を維持するために注入口でどの程度の圧力が必要であるかを測定することにより決定した。この測定に相当する方法を更なる試験2~9で実施したが、ただし管中を貫通させる測定空気の流量を、管中の平均流速が一定に維持されるように、管形反応器の自由横断面に比例して変化させた。

【0026】試験1では、触媒1500gを嵩密度1.57で内径23mmを有する管中に導入し、その結果として管の下端からの充填高さ2.31mが生じた。以下の表1から明らかなように、試験2~9は、種々の直径を有する管形反応器及び温度計スリーブを用い、かつ試験1の量を基準としかつそれぞれの装置の自由横断面積に正比例する量の触媒を用いて実施した。その結果とし

て、充填高さ2.31±0.12mが生じた。試験1~5では、直径3mmを有する規定の球を導入し、従って管及び温度計スリーブに異なる直径を与えることにより、結果的にそれらの管中での異なる圧力降下が生じた。試験6~9においては、サーモ管中で試験1と同じ圧力降下を設定し、その際前記の方法の手順(式(I)参照)に従った。この目的のために、試験2~5は、圧力降下が測定精度の限界内で試験1と同一となるように、それぞれの触媒量が球状材料と、更なる式Iにより算出した微細フラクシオンの量とから構成されるように実施した。そのために、まず純粋な微細フラクシオン1500gの圧力降下を、異なるサーモ管スリーブを備えた種々の管形反応器中で測定した。同じ触媒を微細フラクシオンとして使用し、まず機械的に寸法を縮小させた。寸法を縮小したフラクシオンから、最初に網目の大きさ1mmのスクリーンを通過した全てのものを除去した。次に、網目の大きさ2mmのスクリーンを通過しなかったものを除去した、それにより正確に規定された上限及び下限の粒子寸法分布を有する微細フラクシオンを得た。

【0027】これらの試験を評価するために、反応器中で達成されたそれぞれの軸方向の温度プロファイルを測定し、かつプロペン転化率及びアクロレイン収率を、形成された生成物の総凝縮及びガスクロマトグラフィーによる分析によって測定した。触媒床中の軸方向の温度プロファイルを連続操作の2時間後に測定した。試験を互いに比較するために、温度を加熱領域(流動方向での距離)の始点から10cmごとに測定し、かつ測定された最高温度の地点(ホットスポット)を記録した。特に、始点から90cmの温度が、これらの反応において特に有益であった。管の圧力降下を試験の前及び後に測定した。

【0028】次の表は試験1~9における実験的条件をまとめたものである。該表から明らかなように、試験1は参照系又は参照試験として役立ち、かつ反応管における状況を表している。

【0029】

【表1】

表1

試験 番号	管形反応 器の直径 mm	温度計スリ アの直径 mm	管形反応器 の自由横断 面積 mm <sup>2</sup>	試験1の 自由横断 面積に対 する自由 横断面積	導入され た触媒の 量 g	球状材料 1500g の際の圧力 降下 mbar	微細フラ クシオン 1500 gの際の 圧力降下 mbar	球状材料 の量 g	算出した微 細フラク ションの量 g	管形反応 器の周 mm	自由横断 面積/周 mm
1*	23	-	415	1.00	1500	312	-	1500	-	72.2	5.75
2**	25	5	471	1.13	1695	284	-	1695	-	78.5	6.00
3**	25	8	441	1.06	1590	266	-	1500	-	78.5	5.62
4**	30	5	687	1.66	2490	286	-	2490	-	94.2	7.29
5**	30	8	657	1.58	2370	292	-	2370	-	94.2	6.98
6	25	5	471	1.13	1695	284	554	1519	176	78.5	6.00
7	25	8	441	1.06	1590	266	514	1295	295	78.5	5.62
8	30	5	687	1.66	2490	286	602	2285	205	94.2	7.29
9	30	8	657	1.58	2370	292	658	2240	130	94.2	6.98

\* 参照系(反応管)

\*\* 比較試験

## 【0030】試験1

試験1では、内径23mmを有し、ひいては自由横断面  
415mm<sup>2</sup>を有する管を使用した。この試験の開始前  
に、直径0.75mmを有する細い熱電対を床の中心部  
に軸方向で挿入し、上端から1回引き出せるが、再び戻

40 せないように埋め込んだ。この配置は、触媒床の最低限  
可能な攪乱を保証する。

【0031】この試験結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

表2

流動方向における距離	温度 (℃)	
0	356	
10	358	
20	384	
30	406	
40	402	
50	396	
60	391	
70	388	
80	386	
90	387	
32	408	ホットスポット
プロペン転化率	96.6%	
アクロレイン収率	88.0%	
圧力降下 (mbar)	312	

## 【0033】試験2

試験1と同じ手順で実施したが、ただしこの場合には直径25mm<sup>2</sup>の管を使用し、かつ直径5mmの温度計スリーブ中に熱電対を保持した。従って、自由横断面は4

20 71mm<sup>2</sup>であった。この試験結果を表3に示す。

【0034】

【表3】

表3

流動方向における距離	温度 (℃)	
0	356	
10	357	
20	372	
30	384	
40	391	
50	390	
60	386	
70	383	
80	379	
90	377	
41	392	ホットスポット
プロペン転化率	94.2%	
アクロレイン収率	84.0%	
圧力降下 (mbar)	284	

## 【0035】試験3

試験2と同じ手順で実施したが、ただしこの場合には温度計スリーブの直径が8mmであった。従って、自由横

断面は441mm<sup>2</sup>であった。この試験結果を表4に示す。

50 【0036】

【表 4】

表 4

流動方向における距離	温度 (℃)	
0	355	
10	356	
20	366	
30	376	
40	380	
50	382	
60	380	
70	379	
80	378	
90	376	
50	382	ホットスポット
プロペン転化率	94.4%	
アクロレイン収率	86.5%	
圧力降下 (mbar)	266	

## 【0037】試験 4

試験 2 と同じ手順で実施したが、ただしこの場合には反応管の内径が 30 mm であり、従って自由横断面積が 6

87 mm<sup>2</sup> である。この試験結果を表 5 に示す。

## 【0038】

【表 5】



表 5

流動方向における距離	温度 (℃)	
0	357	
10	362	
20	396	
30	412	
40	408	
50	404	
60	401	
70	395	
80	391	
90	387	
28	415	ホットスポット
プロペン転化率	98.2%	
アクロレイン収率	82.7%	
圧力降下 (mbar)	215	

## 【0039】試験5

試験3と同じ手順で実施したが、ただしこの場合には反応管の内径が30mmであり、従って自由横断面積が6

57mm<sup>2</sup>であった。この試験結果を表6に示す。

## 【0040】

【表6】

表 6

流動方向における距離	温度 (℃)	
0	355	
10	360	
20	388	
30	409	
40	404	
50	400	
60	397	
70	394	
80	391	
90	388	
32	411	ホットスポット
プロペン転化率	97.5%	
アクロレイン収率	85.3%	
圧力降下 (mbar)	196	

## 【0041】試験 6

この試験においては、試験 2 と同様に実施したが、ただし表 1 に基づく微細フラクションを使用したので、触媒量は球状触媒と微細フラクションの算出量から得たもの

である。この試験結果を表 7 に示す。

## 【0042】

【表 7】

表 7

流動方向における距離	温度 (℃)	
0	357	
10	359	
20	403	
30	403	
40	403	
50	393	
60	390	
70	386	
80	382	
90	382	
35	408	ホットスポット
プロペン転化率	96.5%	
アクロレイン収率	88.2%	
圧力降下 (mbar)	306	

## 【0043】試験 7

試験 3 (すなわち、管及び温度計スリーブが同じ形状)と同じ手順で実施したが、ただしこの場合には圧力降下を微細フラクション 295 g (表 1 による) により設定

した。この試験結果を表 8 に示す。

## 【0044】

【表 8】

表 8

流動方向における距離	温度 (℃)	
0	356	
10	359	
20	386	
30	404	
40	403	
50	392	
60	391	
70	386	
80	385	
90	384	
38	404	ホットスポット
プロペン転化率	96.4%	
アクロレイン収率	88.0%	
圧力降下 (mbar)	314	

## 【0045】試験8

試験4と同じ手順で実施したが、ただしこの場合には圧力降下を微細フラクション205g (表1参照) により

設定した。この試験結果を表9に示す。

【0046】

【表9】

表 9

流動方向における距離	温度 (℃)	
0	354	
10	357	
20	386	
30	404	
40	408	
50	400	
60	394	
80	392	
80	390	
90	389	
40	408	ホットスポット
プロペン転化率	95.8%	
アクロレイン収率	87.8%	
圧力降下 (m b a r)	313	

## 【0047】試験 9

この試験では、所望の圧力降下を設定するために微細フラクション 130 g (表 1 参照) を使用したが、ただしこの試験はその他の点は試験 5 と同一であった。この試

験結果を表 10 に示す。

【0048】

【表 10】

表 1 0

流動方向における距離	温度 (℃)	
0	355	
80	356	
20	384	
30	405	
40	406	
50	403	
60	396	
20	392	
80	390	
90	387	
41	407	ホットスポット
プロペン転化率	96.6%	
アクロレイン収率	88.1%	
圧力降下 (mbar)	308	

【0049】表2～10に示した試験の結果は、また図1及び2に、管の加熱帯域の始点からの長さL (cm; 横座標) に依存した温度T (℃; 縦座標) の関数として示されており、その際、図1は試験1～5を示し、かつ図2は試験1及び6～9を示す(この図面の中央部に示されているディジット及び異なる線はディジットに対応する試験に関するものである)。従って、本発明による方法の使用(試験6～9)は、圧力降下が試験1での圧力降下とは異なる比較試験2～5に比して、試験1に基づく反応管内の温度プロファイルの良好な再現を生じることができる。図1及び2はまた、それぞれの管形反応器の自由横断面積と周との比が、試験6及

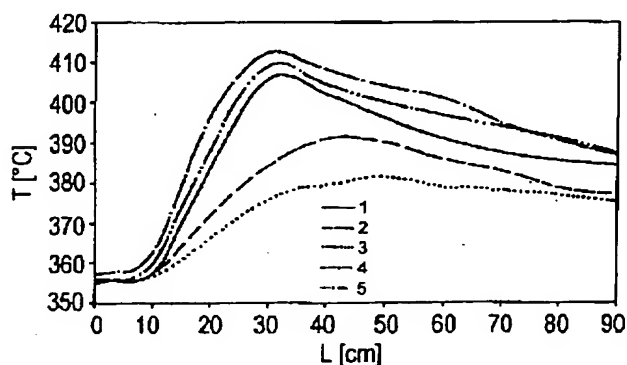
び7の場合のようにほぼ同じである場合には、最良の結果が達成されることを示している。これらの試験6及び7では、参照試験1に対してサーマル・ターム的に類似している。従って、新規の方法はこのようにして、触媒を充填した管形反応器中での代表的な温度測定を有利にも可能にする。

【図面の簡単な説明】

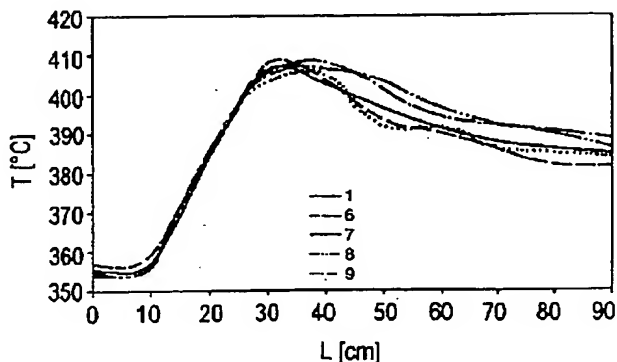
【図1】実施例に記載した試験1～5に関する管の加熱領域の始点からの長さに依存する温度を示す図である。

【図2】実施例に記載した試験1及び6～9に関する管の加熱領域の始点からの長さに依存する温度を示す図である。

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(72)発明者 ウルリヒ ラウ  
ドイツ連邦共和国 リンブルガーホフ ア  
ルベルト-アインシュタイン-アレー 37

(72)発明者 アルミン シュラウト  
ドイツ連邦共和国 ベンスハイム ヴィル  
ヘルムシュトラッセ 161

[外国語明細書]

## 1. Title of Invention

Reactor apparatus and method for the treatment of fluid masses

## 2. Claims

1. A reactor apparatus comprising at least two same-type tubular reactors which are filled with solid particles, at least one tubular reactor containing a temperature measuring unit, wherein tubular reactors are designed such that both the ratio of the mass of the solid particles to the free cross-sectional area of the respective tubular reactor and the pressure drop measured by an inert gas being conducted proportionately transversely to the free cross-sectional area are identical across the respective tubular reactor.
2. An apparatus as claimed in claim 1, wherein the tubular reactors are further designed such that the ratio of free cross-sectional area to the circumference is equal.
3. An apparatus as claimed in claim 1 or 2, wherein the pressure drop is adjusted by solid particles having different sizes and/or different geometries.
4. An apparatus as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the pressure drop is adjusted by a fines fraction of the solid particles in accordance with the following formula

$$m_{\text{fines}} = m_{\text{tot}} \frac{P_m - P_1}{P_2 - P_1} \quad (1)$$



where  $m_{\text{fines}}$  represents the mass of fines fraction,  $m_{\text{tot}}$  represents the total mass of solid particles and fines fraction,  $p_m$  represents the mean pressure drop in the tubular reactors without a temperature measuring unit,  $p_1$  represents the pressure drop in the tubular reactor including a temperature measuring unit when filled with solid particles, and  $p_2$  represents the pressure drop in the tubular reactor including temperature measuring unit and filled with fines fraction.

5. An apparatus as claimed in any one of the preceding claims, wherein the temperature measuring unit is arranged axially displaceably and centrally in the tubular reactor.
6. An apparatus as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the temperature measuring unit comprises multiple elements whose measuring points are disposed at different axial positions of the tubular reactor.
7. A method for treating fluid masses while generating or consuming thermal energy, in which the fluid masses are passed through a reactor apparatus comprising at least two same-type tubular reactors which are filled with solid particles, at least one tubular reactor containing a temperature measuring unit in which the temperature is measured, said method employing a reactor apparatus as defined in any one of claims 1 to 6.
8. A method as claimed in claim 7, wherein a flow velocity of from 0.02 to 20 m/s is set in the reactor apparatus.
9. A method as claimed in claim 7 or 8, wherein the reaction proceeding in the tubular reactors is an exothermal reaction, in particular an oxidation reaction, which is carried out by means of a heterogeneous catalyst as solid particles.

### 3. Detailed Explanation of the Invention

The present invention relates to an apparatus and a method for representative temperature measurements in same-type tubular reactors filled with solid particles, at least one tubular reactor containing a temperature measuring unit.

Exothermal reactions such as oxidation reactions on an industrial scale are often, on the grounds of heat transfer and the narrow residence time distribution, carried out in tubular reactors (compare eg. US-A-3 147 084, German Patent No. 11 85 590 and German Patent No. 29 03 582), the reaction volume usually being located within the tubes and the space between the tubes having a fluid heat transfer medium flowing through it for heating or cooling purposes. In general the reaction is carried out as a gas phase reaction with the aid of a heterogenous catalyst. The catalysts used are generally unsupported catalysts or support materials of identical geometrical shape and coated with active material. Such reactors are employed in the chemical industry, for example, in the production of phthalic anhydride from o-xylene or the production of acrolein or acrylic acid from propene or propane (compare eg. DE-A-1 962 431 and DE-A- 2 943 707).

Any assessment of the state of the reactor, of the product quality to be expected and of the conversion ratio relies strongly on the temperature along

the flow path of the reacting component in the reactor. This temperature profile is usually obtained by means of a thermocouple or a resistance thermometer. For industrial use, the thermocouple or resistance thermometer is mechanically protected against damage. To this end it is usually fitted within a thermometer protection sleeve. Such a thermometer sleeve does have the drawback, however, that it occupies a certain volume and consequently, in general, will alter the flow profile and thus the pressure drop behavior of the tube including its charge. Since, on the other hand, it is important that the temperature measurements be carried out on one or more tubular reactors which are representative of all tubular reactors, the reaction process in the tubular reactor in which the temperature is measured is required to be identical with the process in the tubular reactors without a temperature measuring unit.

It is therefore an object of the present invention to provide an apparatus and a method which allows temperatures to be measured under representative conditions in a tubular reactor.

It was found, surprisingly, that this object can be achieved if tubular reactors with and without a temperature measuring unit are set up such that the mass of the introduced solid particles is directly proportional to the free cross-sectional area of the tubular reactor in question, and the flow resistance or pressure drop and thus the mean linear velocity in the tubular reactors is identical if a gas flow rate proportional to the free cross-sectional area is passed across the tube. If these two conditions are complied with, the conditions established in the tubular reactors with and without a temperature measuring unit are comparable in reaction kinetics and thermal terms.

The invention therefore relates to an apparatus comprising at least two

same-type tubular reactors which are filled with solid particles, at least one tubular reactor containing a temperature measuring unit, wherein tubular reactors are designed such that both the ratio of the mass of the solid particles to the free cross-sectional area of the respective tubular reactor and the pressure drop measured by an inert gas being conducted proportionately transversely to the free cross-sectional area are identical across the respective tubular reactor. Further, the invention relates to a method for treating fluid masses while generating or consuming thermal energy, in which the fluid masses are passed through a reactor apparatus comprising at least two same-type tubular reactors which are filled with solid particles, at least one tubular reactor containing a temperature measuring unit in which the temperature is measured, said method employing a reactor apparatus comprising at least two same-type tubular reactors which are filled with solid particles, at least one tubular reactor containing a temperature measuring unit, wherein tubular reactors are designed such that both the ratio of the mass of the solid particles to the free cross-sectional area of the respective tubular reactor and the pressure drop measured by an inert gas being conducted proportionately transversely to the free cross-sectional area are identical across the respective tubular reactor. The tubular reactors are designed such that both the ratio of the mass of the solid particles to the free cross-sectional area of the respective tubular reactor and the volume of reactive gas passed through per cross-sectional area are identical across the respective tubular reactor. Preferred embodiments of the invention are described in the following description, the illustrative examples, the figures and the dependent claims.

The type of the tubular reactors which can be used is not subject to any particular restriction. In principle, all tubular reactors are suitable such as shell-and-tube reactors, heat exchangers coated with catalyst etc., shell-and-tube reactors being used advantageously. These may vary in terms of the number of tubes employed, the arrangement of the tubes, the length of the tubes employed, the design of the inlet and outlet zone both on the reaction medium side and the heat transfer medium side, the volume of the circulating heat transfer medium and the flow path of the heat transfer medium - eg. cross-flow, concurrent or countercurrent - with respect to the reaction tubes. To control the heat removal or heat supply, shell-and-tube reactors are advantageously used which at the same time are designed as heat exchangers, ie. the reaction volume is located within the tubes, whereas the space between the tubes has a fluid heat transfer medium flowing through it. Hereinafter, the tubular reactors without a temperature measuring unit are referred to also as *reaction tubes*, whereas the reactor(s) equipped with a temperature measuring unit are referred to also as *thermotubes*.

In a particularly advantageous embodiment of the invention the tubular reactors are designed such that the ratio of the free cross-sectional area to the circumference of the respective tubular reactor is equal, both in the case of the tubes with and of the tubes without a temperature measuring unit. Thus the conditions established in the two types of tubes come particularly close to being identical.

Particular preference is given likewise to geometric conditions in the tubular reactors with and without the temperature measuring unit which ensure that the ratio of catalyst-filled reactor volume to heat-exchanging peripheral area is identical.

According to the invention the tubular reactors are charged with solid particles, in particular a catalyst. Where reference is generally made hereinafter to *catalyst* or *catalyst particles*, this also generally relates to solid particles. The type of solid particles or of catalyst depends on the reaction being carried out, the type of the reactions per se not being subject to any restrictions. In principle the novel method is suitable for treating fluid masses for all reactions in which temperature changes take place, i.e. thermal energy is generated or consumed. In addition the method is also suitable for all types of physicochemical processes in which temperature matters and/or which involve transformations of material. Thus the heating of a fluid stream, for example, in a shell-and-tube heat exchanger can be measured according to the same principle. Particularly suitable are exothermal reactions and among these, in turn, oxidation, dehydrogenation, hydrogenation and oxydehydrogenation reactions, examples to be mentioned being the production of phthalic anhydride from o-xylene, of acrolein from propene, of acrylic acid from propene/acrolein or the production of methacrylic acid from methacrolein. Oxidation reactions often are heterogeneously catalyzed reactions in which the catalyst is present as solid particles. In general such reactions are carried out as gas phase reactions employing, in particular, unsupported catalysts or support materials coated with active material. Within the reaction tubes and thermotubes, solid particles of various geometric shapes and sizes can be used, a size of from 1 mm to 40 mm in terms of characteristic dimension being particularly preferred. Likewise, the bed height of the introduced solid particles can vary, although this will generally be avoided.

Setting the suitable pressure drop and thus the volume flow over the solid particles, in particular the catalyst, is expediently effected by employing solid particles of various sizes and/or various geometries. Advantageously, the solid particles are mixed in the thermotube with catalyst bodies or inert moldings of various geometries which give rise to a different pressure drop than the catalyst moldings in the reaction tubes. Depending on whether the pressure drop in the thermotube is to be increased or decreased in comparison with the pressure drop in the reaction tubes, the catalyst in the thermotube is preferably mixed with catalyst fragments of defined size, which are prepared from the original catalyst molding, or with larger moldings. Another option is to fit the reaction tubes with disturbing bodies or baffles.

In a preferred embodiment of the invention the pressure drop in the thermotubes, if it is lower than in the reaction tube, is adjusted as follows (so that the mass of catalyst in the thermotubes and reaction tubes is equal):

First of all, a fines fraction is prepared from the catalyst material. This can be done either by a geometrically similar, but smaller catalyst molding being produced by production methods, or by a geometrically similar smaller molding being produced or by the material also used in the reaction tubes being reduced in size and a specific fraction of the material reduced in size being screened out. This catalyst having a larger flow resistance is hereinafter referred to as *fines fraction*. First the mean pressure drop  $P_m$  in the reaction tubes when charged with the catalyst material is determined, and then the pressure drop in the thermotube to be charged when charged with the same (and the same amount of) catalyst material. The latter pressure drop is referred to as  $P_1$ . Then the catalyst material present in the thermotube is removed by suction, followed by charging with the same mass

of fines fraction. The resulting pressure drop is referred to as  $P_2$ . In accordance with formula (I) below the amount of fines fraction is now determined which is admixed with the catalyst material used in the reaction tubes, so that the sum of the two masses  $m_{\text{tot}}$  is just the same as the mass of catalyst material which in each case was introduced into the reaction tube. Thus the formula for determining the fines fraction mass is:

$$m_{\text{fines}} = m_{\text{tot}} \frac{P_m - P_1}{P_2 - P_1} \quad (I)$$

The catalyst material and the fines fraction are intimately mixed and introduced into the thermotube. The pressure drop then established in the case of gas flow rates proportional to the free cross-sectional area is  $\pm 8\%$  within the range of the values of the reaction tubes. This procedure allows the same amount of catalyst to generate the identical pressure drop as in the reaction tubes, even though different cross-sectional areas may be present in the reaction tubes and thermotubes.

A particular advantage of this procedure is also that the pressure drop in the thermotube not only virtually assumes the same final value as in the reaction tubes, but also simultaneously increases monotonously with the bed height, as is also the case with the reaction tubes. Such an advantage is not achieved if disturbing bodies are used in the bed.

If the pressure drop in the thermotube is greater than the pressure drop measured for the reaction tubes, the above-described procedure needs to be modified. In this case catalyst bodies are used for admixture which, as a bulk material, exhibit a lower pressure drop than the catalyst introduced into the reaction tubes.



The tubular reactors charged with solid particles preferably involve turbulent flow of the type important, in particular, under industrially relevant conditions. This corresponds to a linear velocity of the fluid flowing through of from 0.02 to 20 m/s, this linear velocity in particular being from 0.3 to 5 m/s. The pressure drop in the tubular reactors is preferably in the range of from 0.05 to 2 bar, in particular at from 0.1 to 1.5 bar.

Suitable as temperature measuring units are thermocouples or resistance thermometer as customarily used for measuring temperatures in reactors. The type of these temperature measuring units is not subject to any particular restrictions. Two designs have proved particularly suitable in this context. In the first design, the thermocouple or resistant thermometer is fitted axially displaceably and centrally in the tubular reactor in which measurements are to be carried out, and the temperature profile is obtained by axial displacement. In the second design, multiple elements are used whose measuring points are disposed at different axial positions in the tubular reactors, so that they provide information on the temperature profile along the tubular reactor. Only in very exceptional cases will a simple measurement at a fixed point be sufficient. Advantageously, the temperature measuring unit comprises not only a thermocouple or resistance thermometer, but also a thermometer protection sleeve into which it is fitted to protect it mechanically against damage, particularly in industrial use.

The method according to the invention has proved itself in a series of trials carried out. The following trials which represent a preferred embodiment of the invention illustrate the invention. They describe the case where the cross-sectional area of the thermotubes is larger than that of the reaction tubes.

# TRIAL PROCEDURE

The experimental set-up comprises a holder for tubes of various diameters from 20 to 30 mm, which are introduced into a heating bath whose heating medium is fused salt. Propene, nitrogen, steam and air can be introduced in a controlled manner from the upper end of the trial tubes. The tubes used have a length of 2.80 m, of which 2.50 m are heated. The tubes contain BASF catalyst as claimed in DE 23 38 111 C2 in the form of spheres having a diameter of 3 mm, the catalyst having the general composition  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Me}(1)_b\text{Me}(2)_c\text{Me}(3)_d\text{Me}(4)_e\text{Me}(5)_f\text{Zn}_h\text{O}_g$ , where:

- Me(1) is In and/or La
- Me(2) is Fe and/or Cu
- Me(3) is Ni and/or Co
- Me(4) is at least one element from the group consisting of P, B, As, Cr, V and/or W,
- Me(5) is at least one element from the group consisting of Cd, Ta, Nb, Ag, Pb, Mn, Re, Mg, Ca and/or Ba.

- a is from 0.1 to 6, preferably from 0.5 to 3
- b is from 0.005 to 3, preferably from 0.01 to 2
- c is from 0.1 to 8, preferably from 0.3 to 6
- d is from 4 to 12
- e is from 0 to 6, preferably from 0.05 to 5
- f is from 0 to 3
- g is from 36 to 102, preferably from 38 to 95
- h is from 0.1 to 10, preferably from 0.5 to 6.

In the specific case a catalyst was used which corresponded to Example 9 in DE 23 38 111 C2, ie. the composition was:

$\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_1\text{In}_{0.1}\text{Fe}_2\text{Ni}_{6.0}\text{P}_{0.095}\text{Zn}_2\text{O}_g$ , where  $g$  is the stoichiometrically required oxygen production as a function of the oxidation state of the catalyst. At its lower end the tube was closed with a metal gauze having square openings of  $2 \times 2$  mm and a wire diameter of about 0.5 mm. The reaction gas mixture was passed through the reactor in once-through flow.

The following trial parameters were set:

Salt bath temperature:  $355^\circ\text{C}$

Volume flow propene: 125 l(s.p.p.)/h

Volume flow air: 1,000 l/h

Volume flow nitrogen: 1,000 l/h

Volume flow steam: 500 l/h.

These parameters were maintained in all trials (No. 1 to 9).

The pressure drop across the tubular reactor was determined in trial 1 by  $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$  of air being passed across the tube filled with catalyst and open at the bottom, and by determining what pressure was required at the inlet side to maintain this gas flow rate, net of the outlet pressure. The corresponding procedure was followed for the further trials 2 to 9, except that said flow rate of the measuring air passed through the tube was varied in proportion to the free cross section of the tubular reactor, so that the mean flow velocity in the tubular reactor remained constant.

In trial 1, 1500 g of catalyst were introduced into a tube having an internal diameter of 23 mm, bulk density 1.57, which resulted in a filling height, from the bottom end of the tube, of 2.31 m. As to be taken from Table 1 below, the trials 2 to 9 were carried out with tubular reactors and thermometer sleeves of various diameters and with an amount of catalyst

which was based on the amount from trial 1 and was directly proportional to the free cross-sectional area of the respective set-up. This resulted in filling heights of  $2.31 \pm 0.12$  m. In trials 1 to 5 only the specified spheres having a diameter of 3 mm were introduced, which consequently, given different diameters of the tubes and thermometer sleeves, resulted in different pressure drops in the tubes. In trials 6 to 9 the same pressure drop as in trial 1 was set in the thermotube, the procedure of the above-described method (compare formula (I)) being followed. To this end the trials 2 to 5 were repeated in such a way that the respective catalyst amounts were composed of spherical material plus a further amount, calculated in accordance with formula (I), of fines fraction so that the pressure drop was the same, within the limit of measurement accuracy, as in trial 1. To that end, the pressure drop of 1500 g of pure fines fraction was first determined in the various tubular reactors with the different thermometer sleeves. The same catalyst was used as the fines fraction, first having undergone mechanical size reduction. This size-reduced fraction was first stripped of everything passing through a screen of mesh size 1 mm. Then everything was removed which did not pass through a screen of mesh size 2 mm, so that a fines fraction having a particle size distribution with precisely defined upper and lower limits was obtained.

To evaluate the trials, the respective axial temperature profile established in the reactor was measured, and the propene conversion ratio and the acrolein yield were determined by total condensation of the products formed and analysis by gas chromatography. The axial temperature profile in the catalyst bed was measured after 2 h of continuous operation. To compare trials with one another, the temperatures were measured every 10 cm from the start of the heating zone (distance in the flow direction), and the point of the highest measured temperature ("hot spot") was registered. Particularly informative in these reactions were the temperatures in the first 90 cm. The

pressure drop across the tube was measured before and after the trial.

The following table summarizes the experimental conditions obtaining in trials 1 to 9. As this shows, trial 1 serves as the reference system or reference trial and represented the situation in a reaction tube.

Table 1

Trial No.	Ø Tubular reactor mm	Ø Thermo-meter sleeve mm	Free cross-sectional area (CSA) tubular reactor mm <sup>2</sup>	Free CSA, based on free CSA of trial l	Introduced amount of catalyst g	Pressure drop spherical material (1500 p) mmbar	Pressure drop fines material (1500 p) mmbar	Quantity of spherical material g	Calculated quantity of fines fraction g	Circumference tubular reactor mm	Free CSA circumference mm
1*	23	-	415	1.00	1500	312	-	1500	-	72.2	5.75
2**	25	5	471	1.13	1695	284	-	1695	-	78.5	6.00
3**	25	8	441	1.06	1590	266	-	1500	-	78.5	5.62
4**	30	5	687	1.66	2490	286	-	2490	-	94.2	7.29
5**	30	8	657	1.58	2370	292	-	2370	-	94.2	6.98
6	25	5	471	1.13	1695	284	554	1519	176	78.5	6.00
7	25	8	441	1.06	1590	266	514	1295	295	78.5	5.62
8	30	5	687	1.66	2490	286	602	2285	205	94.2	7.29
9	30	8	657	1.58	2370	292	658	2240	120	94.2	6.98

\* Reference system (reaction tube)

\*\* Comparative trials

## Trial 1

In trial 1 a tube having an internal diameter of 23 mm was used, which had a free cross section of 415 mm<sup>2</sup>. Prior to the start of the trial a thin thermocouple having a diameter of 0.75 mm had been inserted axially in the center of the bed, which was embedded in such a way that, while it could still be pulled out once at the top it could then not be moved back again. This arrangement ensured the least possible disturbance of the catalyst bed.

The trial results are shown in Table 2.

Table 2

Distance in the flow direction	Temperature in °C	
0	356	
10	358	
20	384	
30	406	
40	402	
50	396	
60	391	
70	388	
80	386	
90	387	
32	408	<i>Hot Spot</i>
Propene conversion ratio	96.6%	
Acrolein yield	88.0%	
Pressure drop in mbar	312	

## Trial 2

The same procedure was followed as in trial 1, except that a tube having a diameter of 25 mm<sup>2</sup> was used and the thermocouple was held in a thermometer sleeve having a diameter of 5 mm. This therefore gave a free cross section of 471 mm<sup>2</sup>. The trial results are shown in Table 3.

Table 3

Distance in the flow direction	Temperature in °C	
0	356	
10	357	
20	372	
30	384	
40	391	
50	390	
60	386	
70	383	
80	379	
90	377	
41	392	<i>Hot Spot</i>
Propene conversion ratio	94.2%	
Acrolein yield	84.0%	
Pressure drop in mbar	284	

## Trial 3

The same procedure was followed as in trial 2, except that the diameter of the thermometer sleeve was 8 mm. This therefore gave a free cross section of 441 mm<sup>2</sup>. The trial results are shown in Table 4.

Table 4

Distance in the flow direction	Temperature in °C	
0	355	
10	356	
20	366	
30	376	
40	380	
50	382	
60	380	
70	379	
80	378	
90	376	
50	382	Hot Spot
Propene conversion ratio	94.4%	
Acrolein yield	86.5%	
Pressure drop in mbar	266	



## Trial 4

The same procedure was followed as in trial 2, except that the internal diameter of the reaction tube was 30 mm, so that the free cross-sectional area was 687 mm<sup>2</sup>. The trial results are shown in Table 5.

Table 5

Distance in the flow direction	Temperature in °C	
0	357	
10	362	
20	396	
30	412	
40	408	
50	404	
60	401	
70	395	
80	391	
90	387	
28	415	<i>Hot Spot</i>
Propene conversion ratio	98.2%	
Acrolein yield	82.7%	
Pressure drop in mbar	215	

## Trial 5

The same procedure was followed as in trial 3, except that the internal diameter of the reaction tube was 30 mm, so that the free cross-sectional area was 657 mm<sup>2</sup>. The trial results are shown in Table 6.

Table 6

Distance in the flow direction	Temperature in °C	
0	355	
10	360	
20	388	
30	409	
40	404	
50	400	
60	397	
70	394	
80	391	
90	388	
32	411	<i>Hot Spot</i>
Propene conversion ratio	97.5%	
Acrolein yield	85.3%	
Pressure drop in mbar	196	

**Trial 6**

In this trial, trial 2 was repeated, except that fines fraction according to Table 1 was used, so that the catalyst amount resulted from the spherical catalyst and the calculated amount of fines fraction. The trial results are shown in Table 7.

**Table 7**

Distance in the flow direction	Temperature in °C	
0	357	
10	359	
20	383	
30	407	
40	403	
50	393	
60	390	
70	386	
80	382	
90	382	
35	408	<i>Hot Spot</i>
Propene conversion ratio	96.5%	
Acrolein yield	88.2%	
Pressure drop in mbar	306	

## Trial 7

The same procedure was followed as in trial 3 (ie. same geometry of tube and thermometer sleeve), except that the pressure drop was set by means of 295 g of fines fraction (according to Table 1). The trial results are shown in Table 8.

Table 8

Distance in the flow direction	Temperature in °C	
0	356	
10	359	
20	386	
30	404	
40	403	
50	392	
60	391	
70	386	
80	385	
90	384	
38	404	<i>Hot Spot</i>
Propene conversion ratio	96.4%	
Acrolein yield	88.0%	
Pressure drop in mbar	314	

## Trial 8

The same procedure was followed as in trial 4 except that the pressure drop was set by means of 205 g of fines fraction (see Table 1). The trial results are shown in Table 9.

Table 9

Distance in the flow direction	Temperature in °C	
0	354	
10	357	
20	386	
30	404	
40	408	
50	400	
60	394	
70	392	
80	390	
90	389	
40	408	<i>Hot Spot</i>
Propene conversion ratio	95.8%	
Acrolein yield	87.8%	
Pressure drop in mbar	313	

## Trial 9

In this trial, 130 g of fines fraction (see Table 1) were used to set the desired pressure drop, this trial otherwise being identical with trial 5. The trial results are shown in Table 10.

Table 10

Distance in the flow direction	Temperature in °C	
0	355	
10	356	
20	384	
30	405	
40	406	
50	403	
60	396	
70	392	
80	390	
90	387	
41	407	<i>Hot Spot</i>
Propane conversion ratio	96.6%	
Acrolein yield	88.1%	
Pressure drop in mbar	308	

The trial results shown in Tables 2 to 10 are also depicted in Figures 1 and 2 as a function of temperature T (in °C; ordinate) in dependence on

length  $L$  from the start of the heating zone of the tube (in cm; abscisse), wherein Figure 1 shows trials 1 to 5 and Figure 2 shows trials 1 and 6 to 9 (the digits and different lines given at the right hand margin of the figures relate to the trials corresponding to the digits). It can thus be seen that employing the method according to the invention (trial 6 to 9) provides a better representation of the temperature profile in the reaction tube according to trial 1 than the comparative trials 2 to 5, in which the pressure drop differed from that in trial 1. Figures 1 and 2 also show that the best results are achieved if the ratio of free cross-sectional area to circumference of the respective tubular reactor is substantially identical, as is the case in trials 6 and 7. These latter trials are particularly similar, in thermal terms, to reference trial 1. The novel method thus successfully enables representative temperature measurements in tubular reactors charged with catalyst.

#### 4. Brief Explanation of the Drawings

Fig. 1 the temperature in dependence on length from the start of the heating zone of the tube for trials 1 to 5 described in the examples; and

Fig. 2 the temperature in dependence on length from the start of the heating zone of the tube for trials 1 and 6 to 9 described in the examples.

FIG.1

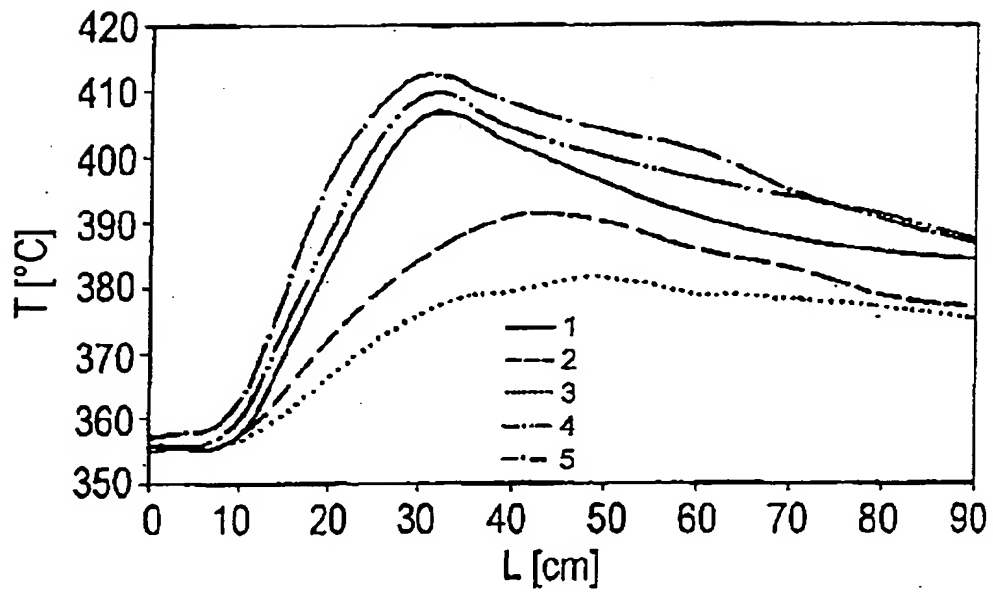
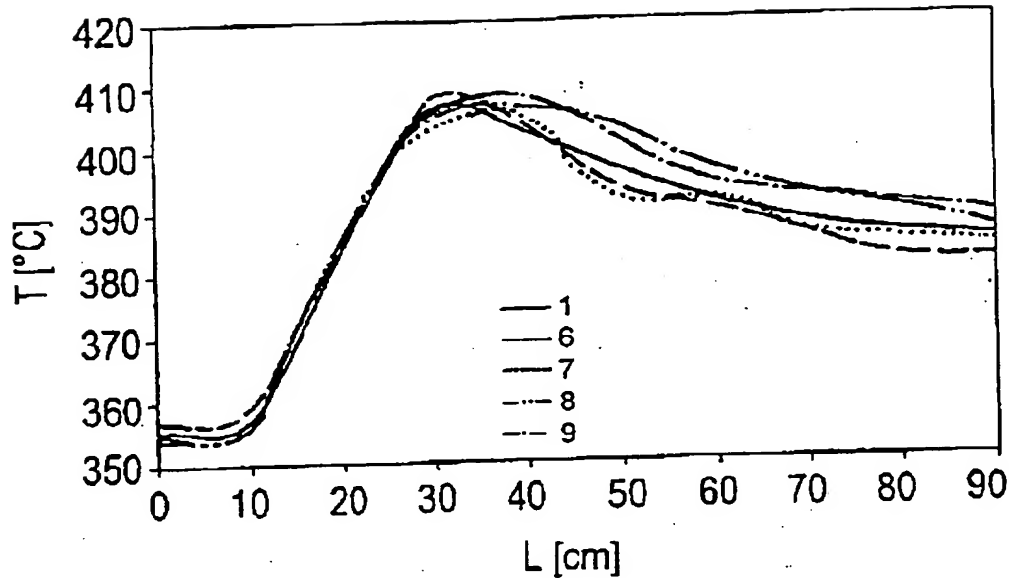


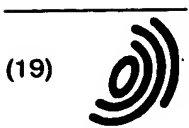


FIG.2



## ABSTRACT

A reactor apparatus comprises at least two same-type tubular reactors which are filled with solid particles, at least one tubular reactor containing a temperature measuring unit, the tubular reactors being designed such that both the ratio of the mass of the solid particles to the free cross-sectional area of the respective tubular reactor and the pressure drop measured by an inert gas being conducted transversely to the free cross-sectional area are identical across the respective tubular reactor. The apparatus is suitable for treating fluid masses while generating or consuming thermal energy, the temperature being measured.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 873 783 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
28.10.1998 Patentblatt 1998/44

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: B01J 8/06, B01J 19/00

(21) Anmeldenummer: 98107290.3

(22) Anmeldetag: 22.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstattungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

- Hammon, Ulrich, Dr.  
68165 Mannheim (DE)
- Rauh, Ulrich  
67117 Limburgerhof (DE)
- Schraut, Armin, Dr.  
64625 Bensheim (DE)

(30) Priorität: 23.04.1997 DE 19717165

(71) Anmelder:  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

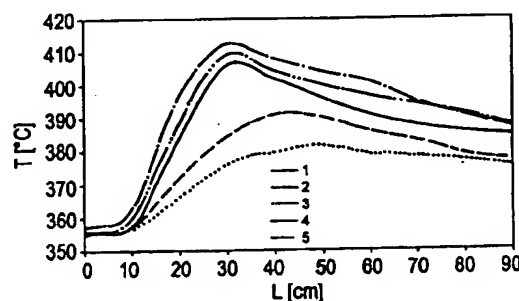
(74) Vertreter:  
Isenbruck, Günter, Dr. et al  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-  
Pagenberg-Dost-Altenburg-Frohwitter-Geissler  
& Partner  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
68165 Mannheim (DE)

(72) Erfinder:  
• Schliephake, Volker, Dr.  
67105 Schifferstadt (DE)

(54) Vorrichtung und Verfahren zur Temperaturmessung in Rohrreaktoren

(57) Eine Reaktorvorrichtung umfaßt mindestens zwei gleichartige, mit Feststoffteilchen gefüllten Rohrreaktoren, wobei wenigstens ein Rohrreaktor eine Temperaturmeßvorrichtung enthält, wobei die Rohrreaktoren so ausgelegt sind, daß das Verhältnis von Masse der Feststoffteilchen zur freien Querschnittsfläche des jeweiligen Rohrreaktors als auch der Druckverlust, gemessen durch Leiten eines inerten Gases quer zur freien Querschnittsfläche, über den jeweiligen Rohrreaktor gleich sind. Die Vorrichtung eignet sich zur Behandlung von fluiden Massen unter Erzeugung oder Verbrauch von thermischer Energie, wobei die Temperatur gemessen wird.

FIG.1



EP 0 873 783 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur repräsentativen Temperaturmessung in gleichartigen, mit Feststoffteilchen gefüllten Rohrreaktoren, wobei wenigstens ein Rohrreaktor eine Temperaturmeß-

5 vorrichtung enthält.  
Exotherme Reaktionen, wie z.B. Oxidationsreaktionen, werden im industriellen Maßstab wegen der Wärmeübertragung und der engen Verweilzeitverteilung oftmals in Rohrreaktoren durchgeführt (vgl. z.B. US-A-3 147 084, DT-PS 11 85 590 und DE-PS 29 03 582), wobei üblicherweise der Reaktionsraum in den Rohren liegt und der Raum zwischen den Rohren von einem fluiden Wärmeträgermedium zur Aufheizung oder Kühlung durchflossen wird. Im allgemeinen

10 wird die Reaktion mit Hilfe eines heterogenen Katalysators als Gasphasenreaktion durchgeführt. Als Katalysatoren werden im allgemeinen Vollkatalysatoren oder mit Aktivmasse beschichtete Trägerkörper identischer geometrischer Form verwendet. Derartige Reaktoren finden in der chemischen Industrie beispielsweise Anwendung bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol oder der Herstellung von Acrolein bzw. Acrylsäure aus Propen oder Propan (vgl. z.B. DE-A-1 962 431 und DE-A 2 943 707).

15 Zur Beurteilung des Reaktorzustands, der zu erwartenden Produktqualität sowie des Umsatzes ist die Temperatur längs des Strömungswegs der reagierenden Komponenten im Reaktor wesentlich. Üblicherweise wird dieses Temperaturprofil mittels eines Thermoelements oder eines Widerstandsthermometers ermittelt. Für den industriellen Einsatz wird das Thermoelement oder Widerstandsthermometer mechanisch gegen Beschädigung geschützt. Üblicherweise wird es hierzu in eine Thermoschutzhülse eingebaut. Eine solche Thermohülse ist nun aber mit dem Nachteil verbunden,

20 daß sie ein bestimmtes Volumen einnimmt und damit das Strömungsprofil und somit das Druckverlustverhalten des Rohres einschließlich seiner Füllung im allgemeinen verändert. Da es andererseits wesentlich ist, daß die Temperaturmessungen an einem oder mehreren Rohrreaktoren durchgeführt werden, die repräsentativ für alle Rohrreaktoren sind, soll das Reaktionsgeschehen in dem Rohrreaktor, in dem die Temperatur gemessen wird, identisch sein mit dem Geschehen in den Rohrreaktoren ohne Temperaturmeßvorrichtung.

25 Somit bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine Vorrichtung und ein Verfahren zu schaffen, das die Temperaturmessung in einem Rohrreaktor unter repräsentativen Bedingungen ermöglicht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich dieses Problem lösen läßt, wenn Rohrreaktoren mit und ohne Temperaturmeßvorrichtung so eingestellt werden, daß die Masse der eingefüllten Feststoffteilchen linear proportional zur freien Querschnittsfläche des jeweiligen Rohrreaktors ist und der Strömungswiderstand oder Druckverlust und somit die mittlere Lineargeschwindigkeit in den Rohrreaktoren identisch ist, wenn eine Gasmenge proportional zur freien Querschnittsfläche über das Rohr geführt wird. Bei Einhaltung dieser beiden Bedingungen werden in den Rohrreaktoren mit und ohne Temperaturmeßvorrichtung reaktionskinetisch und thermisch vergleichbare Verhältnisse hergestellt.

35 Somit betrifft die Erfindung eine Reaktorvorrichtung umfassend mindestens zwei gleichartige, mit Feststoffteilchen gefüllte Rohrreaktoren, wobei wenigstens ein Rohrreaktor eine Temperaturmeßvorrichtung enthält, die Reaktorvorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, daß Rohrreaktoren so ausgelegt sind, daß sowohl das Verhältnis von Masse der Feststoffteilchen zur freien Querschnittsfläche des jeweiligen Rohrreaktors als auch der Druckverlust, gemessen durch Leiten eines inerten Gases proportional quer zur freien Querschnittsfläche, über den jeweiligen Rohrreaktor gleich sind. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Behandlung von fluiden Massen unter Erzeugung oder Verbrauch von thermischer Energie, bei der die fluiden Massen durch eine Reaktorvorrichtung umfassend mindestens

40 zwei gleichartige, mit Feststoffteilchen gefüllte Rohrreaktoren geführt werden, wobei wenigstens ein Rohrreaktor eine Temperaturmeßvorrichtung enthält, und wobei in dieser die Temperatur gemessen wird, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Reaktorvorrichtung gemäß der Erfindung wie oben beschrieben verwendet wird. Hierbei sind die Rohrreaktoren so ausgelegt, daß sowohl das Verhältnis von Masse der Feststoffteilchen zur freien Querschnittsfläche des jeweiligen Rohrreaktors als auch das durchgeleitete Volumen an reaktionsfähigem Gas pro Querschnittsfläche, über den jeweiligen Rohrreaktor gleich sind. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in der nachfolgenden Beschreibung, den Ausführungsbeispielen, den Figuren und den Unteransprüchen erläutert.

Bei den Figuren zeigen:

50 Fig. 1 graphisch die Temperatur in Abhängigkeit von der Länge ab Beginn der Heizzone für die in den Beispielen beschriebenen Versuche 1 bis 5; und

Fig. 2 graphisch die Temperatur in Abhängigkeit von der Länge ab Beginn der Heizzone für die in den Beispielen beschriebenen Versuche 1 und 6 bis 9.

55 Die Art der einsetzbaren Rohrreaktoren unterliegt keiner besonderen Beschränkung. Grundsätzlich eignen sich alle Rohrreaktoren, wie z.B. Rohrbündelreaktoren, mit Katalysator beschichtete Wärmeaustauscher etc., wobei vorteilhafterweise Rohrbündelreaktoren eingesetzt werden. Diese können variieren in der Anzahl der eingesetzten Rohre,

der Anordnung der Rohre, der Länge der eingesetzten Rohre, der Ausformung des Eingangs- und Ausgangsbereichs sowohl reaktions- als auch wärmeträgerseitig, des Volumens des umströmenden Wärmeträgermediums und der Strömungsführung des Wärmeträgermediums - z.B. quer, gleich- oder gegenläufig - zu den Reaktionsrohren. Zur Steuerung der Wärmeabfuhr bzw. Wärmezufuhr werden vorteilhafterweise Rohrbündelreaktoren eingesetzt, die gleichzeitig als Wärmetauscher ausgebildet sind, d.h. der Reaktionsraum liegt in den Rohren, während der Raum zwischen den Rohren von einem fluiden Wärmeträgermedium durchflossen wird. Im folgenden werden die Rohrreaktoren ohne Temperaturmeßvorrichtung auch als *Reaktionsrohre* bezeichnet, während der/die Reaktor/en mit Temperaturmeßvorrichtung auch als *Thermorohre* bezeichnet werden.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung sind die Rohrreaktoren so ausgelegt, daß das Verhältnis von freier Querschnittsfläche zum Umfang des jeweiligen Rohrreaktors, sowohl bei den Rohren mit, als auch bei den Rohren ohne Temperaturmeßeinrichtung, gleich ist. Auf diese Weise werden besonders identische Verhältnisse in beiden Arten von Rohren hergestellt.

Besonders bevorzugt sind auch geometrische Verhältnisse in den Rohrreaktoren mit und ohne Temperaturmeßvorrichtung, die sicherstellen, daß das Verhältnis von katalysatorgefülltem Reaktorvolumen zu wärmeaustauschender Außenfläche identisch ist.

Erfindungsgemäß sind die Rohrreaktoren mit Feststoffteilchen, insbesondere einem Katalysator, befüllt. Soweit im folgenden allgemein von *Katalysator* oder *Katalysatorteilchen* die Rede ist, bezieht sich dies auch allgemein auf Feststoffteilchen. Die Art der Feststoffteilchen bzw. des Katalysators hängt ab von der durchgeführten Reaktion, wobei die Art der Reaktionen an sich keinen Beschränkungen unterliegt. Grundsätzlich eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von fluiden Massen für alle Reaktionen, bei denen Temperaturänderungen stattfinden, also thermische Energie erzeugt oder verbraucht wird. Daneben eignet sich das Verfahren auch für alle Arten von physikalisch-chemischen Prozessen, bei denen die Temperatur eine Rolle spielt und/oder an denen Stoffänderungen beteiligt sind. So kann z.B. das Aufheizen eines Fluidstroms in einem Rohrbündelwärmetauscher nach demselben Prinzip gemessen werden. Besonders gut geeignet sind exotherme Reaktionen, und von diesen wiederum Oxidations-, Dehydrier-, Hydrier- und Oxidehydrierreaktionen, wobei als Beispiele die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol, von Acrolein aus Propen, von Acrylsäure aus Propen/Acrolein oder die Herstellung von Methacrylsäure aus Methacrolein genannt seien. Häufig handelt es sich bei Oxidationsreaktionen um heterogen katalysierte Reaktionen, bei denen der Katalysator als Feststoffteilchen vorliegt. Im allgemeinen werden solche Reaktionen als Gasphasenreaktion durchgeführt. Zum Einsatz kommen hierbei insbesondere Vollkatalysatoren oder mit Aktivmasse beschichtete Trägerkörper. In den Reaktions- und Thermorohren können Feststoffteilchen unterschiedlicher geometrischer Form und unterschiedlicher Größe verwendet werden, wobei eine Größe von 1 mm bis 40 mm charakteristischer Ausdehnung (oder charakteristischer Länge, engl. *characteristic dimension*) besonders bevorzugt ist. Ebenso kann die Schütthöhe der eingefüllten Feststoffteilchen variieren, wenn dies auch im allgemeinen vermieden wird.

Die Einstellung des geeigneten Druckverlusts und somit des Volumenstroms über den Feststoffteilchen, insbesondere dem Katalysator, erfolgt vorteilhafterweise durch den Einsatz von Feststoffteilchen unterschiedlicher Größe und/oder unterschiedlicher Geometrie. Vorteilhafterweise geht man hierbei so vor, daß die Feststoffteilchen, insbesondere der Katalysator, im Thermorohr mit Katalysator- oder Inertformkörpern unterschiedlicher Geometrie, die einen anderen Druckverlust als die Katalysatorformkörper in den Reaktionsrohren bewirken, vermischt werden. In Abhängigkeit davon, ob der Druckverlust im Thermorohr im Verhältnis zum Druckverlust in den Reaktionsrohren anzuheben oder abzusenken ist, wird vorzugsweise der Katalysator im Thermorohr mit Katalysatorbruchstücken definierter Größe, die aus dem ursprünglichen Katalysatorformkörper hergestellt werden, oder mit größeren Formkörpern vermischt. Daneben bietet sich auch der Einbau von Störkörpern in die Reaktionsrohre an.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird für den Fall, daß der Druckverlust in den Thermorohren niedriger liegt als in den Reaktionsrohren, dieser wie folgt eingestellt (so daß die Masse an Katalysator in den Thermorohren und Reaktionsrohren gleich ist):

Zunächst wird aus dem Katalysatormaterial eine Feinfraktion hergestellt. Dies kann entweder dadurch geschehen, daß produktionstechnisch ein geometrisch ähnlicher, aber kleinerer Katalysatorformkörper hergestellt wird, oder daß ein geometrisch ähnlicher kleinerer Formkörper hergestellt wird, oder daß das auch in den Reaktionsrohren verwendete Material zerkleinert wird und eine bestimmte Fraktion des zerkleinerten Materials herausgesiebt wird. Dieser Katalysator mit größerem Strömungswiderstand wird im folgenden *Feinfraktion* genannt. Zunächst wird der mittlere Druckverlust  $p_m$  in den Reaktionsrohren bei Befüllung mit dem Katalysatormaterial bestimmt und anschließend der Druckverlust in dem zu füllenden Thermorohr bei Befüllung mit dem gleichen (und der gleichen Menge an) Katalysatormaterial. Letzterer Druckverlust wird  $p_1$  genannt. Daraufhin wird das im Thermorohr vorliegende Katalysatormaterial abgesaugt und mit der gleichen Masse an Feinfraktion gefüllt. Der sich nun ergebende Druckverlust wird  $p_2$  genannt. Gemäß unten stehender Formel (I) wird nun die Menge an Feinfraktion bestimmt, die dem in den Reaktionsrohren verwendeten Katalysatormaterial zugemischt wird, so daß die Summe beider Massen  $m_{ges}$  gerade die Masse an Katalysatormaterial ergibt, die jeweils in die Reaktionsrohre eingefüllt wurde. Die Formel zur Bestimmung der Masse an Feinfraktion ergibt sich wie folgt:

$$m_{\text{fein}} = m_{\text{ges}} \frac{p_m - p_1}{p_2 - p_1} \quad (I)$$

Das Katalysatormaterial und die Feinfraktion werden innig vermischt und in das Thermorohr eingefüllt. Der sich nun einstellende Druckverlust bei Gasdurchflaumengen proportional zur freien Querschnittsfläche liegt bei  $\pm 8\%$  im Bereich der Werte der Reaktionsrohre. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, daß die gleiche Menge an Katalysator den identischen Druckverlust wie in den Reaktionsrohren erzeugt, obwohl unterschiedliche Querschnittsflächen bei den Reaktions- und Thermorohren vorliegen können.

Ein besonderer Vorteil dieser Vorgehensweise liegt auch darin, daß der Druckverlust im Thermorohr praktisch nicht nur den gleichen Endwert annimmt wie in den Reaktionsrohren, sondern gleichzeitig dieser Druckverlust stetig monoton mit der Schütthöhe zunimmt, wie es bei den Reaktionsrohren ebenfalls der Fall ist. Ein solcher Vorteil wird beim Einsatz von Störkörpern in der Schüttung nicht erzielt.

Liegt der Druckverlust im Thermorohr oberhalb des für die Reaktionsrohre bestimmten Druckverlusts, so ist die zuvor genannte Vorgehensweise zu modifizieren. In diesem Fall kommen Katalysatorkörper zur Einmischung zum Einsatz, die als Haufwerk einen geringeren Druckverlust zeigen als der in den Reaktionsrohren eingefüllte Katalysator.

Vorzugsweise liegt in den mit Feststoffteilchen gefüllten Rohrreaktoren eine turbulente Strömung vor, wie sie insbesondere unter industriell relevanten Bedingungen von Bedeutung ist. Dies entspricht einer Lineargeschwindigkeit des durchströmenden Fluids von 0,02 bis 20 m/s, insbesondere beträgt diese Lineargeschwindigkeit 0,3 bis 5 m/s. Der Druckverlust in den Rohrreaktoren liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 2 bar, insbesondere bei 0,1 bis 1,5 bar.

Geeignete Temperaturmeßvorrichtungen sind Thermoelemente oder Widerstandsthermometer, wie sie üblicherweise zur Temperaturmessung in Reaktoren verwendet werden. Die Art dieser Temperaturmeßvorrichtungen unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Zwei Bauformen haben sich hierbei besonders bewährt. Bei der ersten wird das Thermoelement oder Widerstandsthermometer axial beweglich mittig im Rohrreaktor, in dem gemessen werden soll, eingebaut und durch axiale Verschiebung das Temperaturprofil ermittelt. Bei der zweiten Bauform werden Mehrfachelemente verwendet, deren Meßstellen an unterschiedlichen axialen Positionen in den Rohrreaktoren angeordnet sind, so daß sie Aussagen über den Temperaturverlauf entlang des Rohrreaktors liefern. Nur in den allerwenigsten Fällen ist eine einfache Messung an einem festen Punkt ausreichend. Vorteilhafterweise umfaßt die Temperaturmeßvorrichtung neben dem Thermoelement oder Widerstandsthermometer eine Thermoschutzhülse, in die es eingebaut wird, um es mechanisch gegen Beschädigung zu schützen, vor allem im industriellen Einsatz.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich in einer Reihe von durchgeführten Versuchen bewährt. Die folgenden Versuche, die eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellen, erläutern die Erfindung. Sie beschreiben den Fall, daß die Querschnittsfläche der Thermorohre größer ist als die der Reaktionsrohre.

## VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Versuchsanlage besteht aus einer Aufnahme für Rohre unterschiedlichen Durchmessers von 20 bis 30 mm, die in ein Heizbad, dessen Heizmedium eine Salzschnmelze ist, eingebracht werden. Vom oberen Ende der Versuchsrohre können Propen, Stickstoff, Wasserdampf und Luft geregelt eingeleitet werden. Die verwendeten Rohre haben eine Länge von 2,80 m, von denen 2,50 m beheizt sind. In den Rohren befand sich BASF-Katalysator entsprechend DE 23 38 111 C2 in Form von Kugeln mit 3 mm Durchmesser, der die allgemeine Zusammensetzung  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Me}(1)_b\text{Me}(2)_c\text{Me}(3)_d\text{Me}(4)_e\text{Me}(5)_f\text{Zn}_h\text{O}_g$  hatte. Hierbei bedeuten:

Me(1)	In und/oder La
Me(2)	Fe und/oder Cu
Me(3)	Ni und/oder Co
Me(4)	mindestens ein Element aus der Gruppe: P, B, As, Cr, V und/oder W
Me(5)	mindestens ein Element aus der Gruppe: Cd, Ta, Nb, Ag, Pb, Mn, Re, Mg, Ca und/oder Ba
a	0,1 bis 6, vorzugsweise 0,5 bis 3
b	0,005 bis 3, vorzugsweise 0,01 bis 2
c	0,1 bis 8, vorzugsweise 0,3 bis 6
d	4 bis 12
e	0 bis 6, vorzugsweise 0,05 bis 5
f	0 bis 3
g	36 bis 102, vorzugsweise 38 bis 95
h	0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 6.

Im speziellen Fall wurde ein Katalysator eingesetzt, der dem Beispiel 9 in DE 23 38 111 C2 entsprach, d.h. die

Zusammensetzung lautete:  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{In}_{0,1}\text{Fe}_2\text{Ni}_{6,0}\text{P}_{0,095}\text{Zn}_2\text{O}_g$ , wobei g für den stöchiometrisch notwendigen Sauerstoffanteil in Abhängigkeit vom Oxidationszustand des Katalysators steht. Das Rohr war am unteren Ende verschlossen mit einer Metallgaze mit quadratischen Öffnungen von  $2 \times 2$  mm und einem Drahtdurchmesser von etwa 0,5 mm. Das Reaktionsgasgemisch wurde im einfachen Durchgang durch den Reaktor geleitet.

Folgende Versuchsparameter wurden eingestellt:

Salzbad-Temperatur: 355°C  
 Volumenfluß Propen: 125 NI(Normliter)/h  
 Volumenfluß Luft: 1.000 NI/h  
 Volumenfluß Stickstoff: 1.000 NI/h  
 Volumenfluß Wasserdampf: 500 NI/h.

Diese Parameter wurden bei allen Versuchen (Nr. 1 bis 9) beibehalten.

Der Druckverlust über den Rohrreaktor wurde bei Versuch 1 bestimmt, indem  $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$  Luft über das unten offene, mit Katalysator gefüllte Rohr geleitet wurde und der Druck auf der Eingangsseite bestimmt wurde, der nötig war, um diese Gasmenge aufrechtzuerhalten, abzüglich des Drucks auf der Ausgangsseite. Für die weiteren Versuche 2 bis 9 wurde entsprechend vorgegangen, wobei jedoch die eingestellte Menge an Meßluft, die durch das Rohr geleitet wurde, proportional zum freien Querschnitt des Rohrreaktors verändert wurde, so daß die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Rohrreaktor konstant blieb.

Bei Versuch 1 wurden 1.500 g Katalysator in ein Rohr mit 23 mm Innendurchmesser, Schüttdichte = 1,57, eingefüllt, was ab unterem Rohrende eine Füllhöhe von 2,31 m ergab. Die Versuche 2 bis 9 wurden, wie aus Tabelle 1 unten ersichtlich, mit Rohrreaktoren und Thermohülsen unterschiedlicher Durchmesser und mit einer Menge an Katalysator durchgeführt, die sich auf die Menge von Versuch 1 bezog und linear proportional zur freien Querschnittsfläche der jeweiligen Anordnung war. Hierbei ergaben sich Füllhöhen von  $2,31 \pm 0,12$  m. Bei den Versuchen 1 bis 5 wurden ausschließlich die angegebenen Kugeln mit 3 mm Durchmesser eingefüllt, die somit bei unterschiedlichen Durchmessern der Rohre und Thermohülsen unterschiedlicher Druckverluste in den Rohren ergaben. Bei den Versuchen 6 bis 9 wurde der gleiche Druckverlust wie in Versuch 1 im Thermrohr eingestellt, wobei gemäß dem oben beschriebenen Verfahren (vgl. Formel (I)) vorgegangen wurde. Hierzu wurden die Versuche 2 bis 5 derart wiederholt, daß sich die jeweilige Katalysatormenge aus kugelförmigem Material plus einer nach Formel (I) berechneten Menge an Feinfraktion zusammensetzte, so daß der Druckverlust im Rahmen der Meßgenauigkeit derselbe wie in Versuch 1 war. Dabei wurde zunächst der Druckverlust von 1.500 g reiner Feinfraktion in den verschiedenen Rohrreaktoren mit den unterschiedlichen Thermohülsen ermittelt. Als Feinfraktion kam der gleiche Katalysator zum Einsatz, wobei dieser zuvor mechanisch zerkleinert worden war. Von dieser zerkleinerten Fraktion wurde zunächst alles abgetrennt, was ein Sieb mit der Maschenweite 1 mm passierte. Danach wurde alles abgetrennt, was nicht durch ein Sieb der Maschenweite 2 mm hindurchging, so daß eine Feinfraktion mit oben und unten genau begrenzter Korngrößenverteilung erhalten wurde.

Zur Auswertung der Versuche wurde jeweils das axiale Temperaturprofil, das sich im Reaktor einstellte, gemessen sowie der Umsatz an Propen und die Ausbeute an Acrolein durch Totalkondensation der gebildeten Produkte und gaschromatographische Analytik bestimmt. Das axiale Temperaturprofil in der Katalysatorschüttung wurde nach 2 h kontinuierlichen Betriebs gemessen, wobei zum Vergleich der Versuche untereinander die Temperaturen alle 10 cm ab Beginn der Heizzone (Entfernung in Flußrichtung) gemessen wurden sowie der Punkt der höchsten gemessenen Temperatur ("hot spot") verzeichnet wurde. Von besonderer Aussagekraft waren bei diesen Reaktionen die Temperaturen auf den ersten 90 cm. Der Druckverlust über das Rohr wurde vor und nach dem Versuch gemessen.

Die unten stehende Tabelle faßt die bei den Versuchen 1 bis 9 vorliegenden Versuchsbedingungen zusammen. Wie hieraus ersichtlich ist, diente Versuch 1 als Bezugssystem bzw. -versuch und stellte die Situation in einem Reaktionsrohr dar.

Tabelle 1

Versuch Nr.	Ø Rohr- reaktor mm	Ø Thermo- hülse mm	freie Quer- schnitts- fläche (QSF) Rohrreaktor mm <sup>2</sup>	freie QSF, bezogen auf freie QSF von Ver- such 1	eingefüllte Katalysator- menge g	Druckverlust Kugelmateri- al (1.500 g) mbar	Druckverlust Feinfraktion (1.500 g) mbar	Menge an Kugel- material g	errechnete Menge an Feinfraktion g	Umfang Rohr- reaktor mm	freie QSF/ Umfang mm
1*	23	-	415	1,00	1.500	312	-	1.500	-	72,2	5,75
2**	25	5	471	1,13	1.695	284	-	1.695	-	78,5	6,00
3**	25	8	441	1,06	1.590	266	-	1.500	-	78,5	5,62
4**	30	5	687	1,66	2.490	286	-	2.490	-	94,2	7,29
5**	30	8	657	1,58	2.370	292	-	2.370	-	94,2	6,98
6	25	5	471	1,13	1.695	284	554	1.519	176	78,5	6,00
7	25	8	441	1,06	1.590	266	514	1.295	295	78,5	5,62
8	30	5	687	1,66	2.490	286	602	2.285	205	94,2	7,29
9	30	8	657	1,58	2.370	292	658	2.240	130	94,2	6,98

\* Bezugssystem (Reaktionsrohr)

\*\* Vergleichsversuche

## Versuch 1

Bei Versuch 1 kam ein Rohr mit 23 mm Innendurchmesser zum Einsatz, das einen freien Querschnitt von 415 mm<sup>2</sup> besaß. Vor Versuchsbeginn war axial in der Mitte der Schüttung ein dünnes Thermoelement mit einem Durchmesser von 0,75 mm eingelassen worden, das so eingeschüttet wurde, daß es sich zwar noch einmal oben herausziehen ließ, dann aber nicht mehr zurückbewegt werden konnte. Diese Anordnung gewährleistete die geringstmögliche Störung der Katalysatorschüttung.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Entfernung in Flußrichtung	Temperatur in °C	
0	356	
10	358	
20	384	
30	406	
40	402	
60	396	
60	391	
70	388	
40	386	
60	387	
32	408	Hot Spot
Umsatz an Propen	96,6%	
Ausbeute an Acrolein	88,0%	
Druckverlust in mbar	312	

## Versuch 2

Es wurde wie in Versuch 1 vorgegangen, wobei jedoch ein Rohr von 25 mm<sup>2</sup> Durchmesser benutzt wurde und das Thermoelement in einer Thermohülse mit 5 mm Durchmesser steckte. Somit lag ein freier Querschnitt von 471 mm<sup>2</sup> vor. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Entfernung in Flußrichtung	Temperatur in °C	
0	356	
10	357	
20	372	
30	384	
40	390	
10	390	
60	386	
70	383	



Tabelle 3 (fortgesetzt)

Entfernung in Flußrichtung	Temperatur in °C	
80	379	
90	377	
41	392	<i>Hot Spot</i>
Umsatz an Propen	94,2%	
Ausbeute an Acrolein	84,0%	
Druckverlust in mbar	284	

## 15 Versuch 3

Es wurde wie in Versuch 2 vorgegangen, jedoch betrug der Durchmesser der Thermohülse 8 mm. Somit lag eine freie Querschnittsfläche von 441 mm<sup>2</sup> vor. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Entfernung in Flußrichtung	Temperatur in °C	
0	355	
10	356	
20	366	
30	376	
40	380	
50	382	
60	380	
70	379	
80	378	
90	376	
50	382	<i>Hot Spot</i>
Umsatz an Propen	94,4%	
Ausbeute an Acrolein	86,5%	
Druckverlust in mbar	266	

## 45 Versuch 4

Es wurde wie in Versuch 2 vorgegangen, jedoch betrug der innere Durchmesser des Reaktionsrohrs 30 mm, so daß die freie Querschnittsfläche 687 mm<sup>2</sup> betrug. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

Entfernung in Flußrichtung	Temperatur in °C	
0	357	
10	362	

Tabelle 5 (fortgesetzt)

Entfernung in Flußrichtung	Temperatur in °C	
20	396	
30	412	
40	408	
50	401	
50	401	
70	395	
80	391	
90	387	
28	415	<i>Hot Spot</i>
Umsatz an Propen	98,2%	
Ausbeute an Acrolein	82,7%	
Druckverlust in mbar	215	

## Versuch 5

Es wurde wie in Versuch 3 vorgegangen, jedoch betrug der innere Durchmesser des Reaktionsrohrs 30 mm, so daß die freie Querschnittsfläche 657 mm<sup>2</sup> betrug. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6

Entfernung in Flußrichtung	Temperatur in °C	
0	355	
10	360	
20	388	
30	409	
40	404	
90	400	
60	397	
70	394	
80	391	
90	388	
32	411	<i>Hot Spot</i>
Umsatz an Propen	97,5%	
Ausbeute an Acrolein	85,3%	
Druckverlust in mbar	196	

## Versuch 6

In diesem Versuch wurde Versuch 2 wiederholt, wobei jedoch Feinfraktion gemäß Tabelle 1 eingesetzt wurde, so daß sich die Katalysatormenge aus dem kugelförmigen Katalysator sowie der berechneten Menge an Feinfraktion ergaben. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7

Entfernung in Flußrichtung	Temperatur in °C	
0	357	
10	359	
10	383	
30	407	
40	403	
50	393	
60	390	
70	386	
80	382	
60	382	
35	408	<i>Hot Spot</i>
Umsatz an Propen	96,5%	
Ausbeute an Acrolein	88,2%	
Druckverlust in mbar	306	

## Versuch 7

Es wurde wie in Versuch 3 vorgegangen (d.h. gleiche Geometrie von Rohr und Thermohülse), jedoch wurde der Druckverlust mittels 295 g Feinfraktion (gemäß Tabelle 1) eingestellt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8

Entfernung in Flußrichtung	Temperatur in °C	
0	356	
10	359	
20	386	
30	404	
40	403	
50	392	
60	391	
70	386	
80	385	
60	384	
38	404	<i>Hot Spot</i>
Umsatz an Propen	96,4%	
Ausbeute an Acrolein	88,0%	
Druckverlust in mbar	314	

## Versuch 8

Bei diesem Versuch wurde wie in Versuch 4 vorgegangen, wobei jedoch der Druckverlust mittels 205 g Feinfraktion (vgl. Tabelle 1) eingestellt wurde. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9

Entfernung in Flußrichtung	Temperatur in °C	
0	354	
10	357	
20	386	
30	404	
10	408	
50	400	
60	394	
10	392	
80	389	
90	389	
40	408	Hot Spot
Umsatz an Propen	95,8%	
Ausbeute an Acrolein	87,8%	
Druckverlust in mbar	313	

## Versuch 9

Bei diesem Versuch wurden 130 g Feinfraktion (vgl. Tabelle 1) zur Einstellung des gewünschten Druckverlusts verwendet. Ansonsten ist dieser Versuch identisch mit Versuch 5. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10

Entfernung in Flußrichtung	Temperatur in °C	
0	355	
10	356	
20	384	
30	405	
40	406	
50	403	
60	396	
70	392	
80	390	
90	390	
41	407	Hot Spot
Umsatz an Propen	96,6%	

Tabelle 10 (fortgesetzt)

Entfernung in Flußrichtung	Temperatur in °C	
Ausbeute an Acrolein	88,1%	
Druckverlust in mbar	308	

Die in den Tabellen 2 bis 10 gezeigten Versuchsergebnisse sind auch in den Figuren 1 und 2 als Funktion der Temperatur T (in °C; Ordinate) in Abhängigkeit von der Länge L ab Beginn der Heizzone (in cm; Abszisse) dargestellt, wobei die Figur 1 die Versuche 1 bis 5 zeigt und die Figur 2 die Versuche 1 und 6 bis 9 zeigt (die am rechten Rand der Figuren angegebenen Ziffern und Stricharten beziehen sich auf die den Ziffern entsprechenden Versuche). Hieraus ist ersichtlich, daß die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Versuche 6 bis 9) das Temperaturprofil im Reaktionsrohr gemäß Versuch 1 besser darstellt als die Vergleichsversuche 2 bis 5, in denen ein anderer Druckverlust vorlag als in Versuch 1. Aus den Figuren 1 und 2 ist auch ersichtlich, daß die besten Ergebnisse dann erzielt werden, wenn das Verhältnis von freier Querschnittsfläche zum Umfang des jeweiligen Rohrreaktors möglichst identisch ist, wie es in den Versuchen 6 und 7 der Fall ist. Letztere Versuche sind dem Bezugsversuch 1 thermisch besonders ähnlich. Somit ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren mit gutem Erfolg die repräsentative Temperaturmessung in mit Katalysator gefüllten Rohrreaktoren.

### Patentansprüche

- Reaktorvorrichtung umfassend mindestens zwei gleichartige, mit Feststoffteilchen gefüllte Rohrreaktoren, wobei wenigstens ein Rohrreaktor eine Temperaturmeßvorrichtung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß Rohrreaktoren so ausgelegt sind, daß sowohl das Verhältnis von Masse der Feststoffteilchen zur freien Querschnittsfläche des jeweiligen Rohrreaktors als auch der Druckverlust, gemessen durch Leiten eines inerten Gases proportional quer zur freien Querschnittsfläche, über den jeweiligen Rohrreaktor gleich sind.
- Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohrreaktoren weiterhin so ausgelegt sind, daß das Verhältnis von freier Querschnittsfläche zum Umfang gleich ist.
- Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Druckverlust durch Feststoffteilchen unterschiedlicher Größe und/oder unterschiedlicher Geometrie eingestellt ist.
- Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Druckverlust durch eine Feinfraktion der Feststoffteilchen eingestellt ist gemäß folgender Formel

$$m_{\text{fein}} = m_{\text{ges}} \frac{p_m - p_1}{p_2 - p_1} \quad (I)$$

wobei  $m_{\text{fein}}$  die Masse an Feinfraktion,  $m_{\text{ges}}$  die Gesamtmasse an Feststoffteilchen und Feinfraktion,  $p_m$  den mittleren Druckverlust in den Rohrreaktoren ohne Temperaturmeßvorrichtung,  $p_1$  den Druckverlust im Rohrreaktor mit Temperaturmeßvorrichtung bei Befüllung mit Feststoffteilchen und  $p_2$  den Druckverlust im Rohrreaktor mit Temperaturmeßvorrichtung bei Befüllung mit Feinfraktion darstellt.

- Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturmeßvorrichtung axial beweglich mittig im Rohrreaktor angeordnet ist.
- Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturmeßvorrichtung Mehrfachelemente umfaßt, deren Meßstellen an unterschiedlichen axialen Positionen des Rohrreaktors angeordnet sind.
- Verfahren zur Behandlung von fluiden Massen unter Erzeugung oder Verbrauch von thermischer Energie, bei der die fluiden Massen durch eine Reaktorvorrichtung umfassend mindestens zwei gleichartige, mit Feststoffteilchen gefüllte Rohrreaktoren geführt werden, wobei wenigstens ein Rohrreaktor eine Temperaturmeßvorrichtung enthält, und wobei in dieser die Temperatur gemessen wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine Reaktorvorrichtung wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Strömungsgeschwindigkeit in der Reaktorvorrichtung von 0,02 bis 20 m/s eingestellt wird.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der in den Rohrreaktoren ablaufenden Reaktion um eine exotherme Reaktion handelt.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der in den Rohrreaktoren ablaufenden Reaktion um eine Oxidationsreaktion handelt, die mittels eines heterogenen Katalysators als Feststoffteilchen durchgeführt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG.1

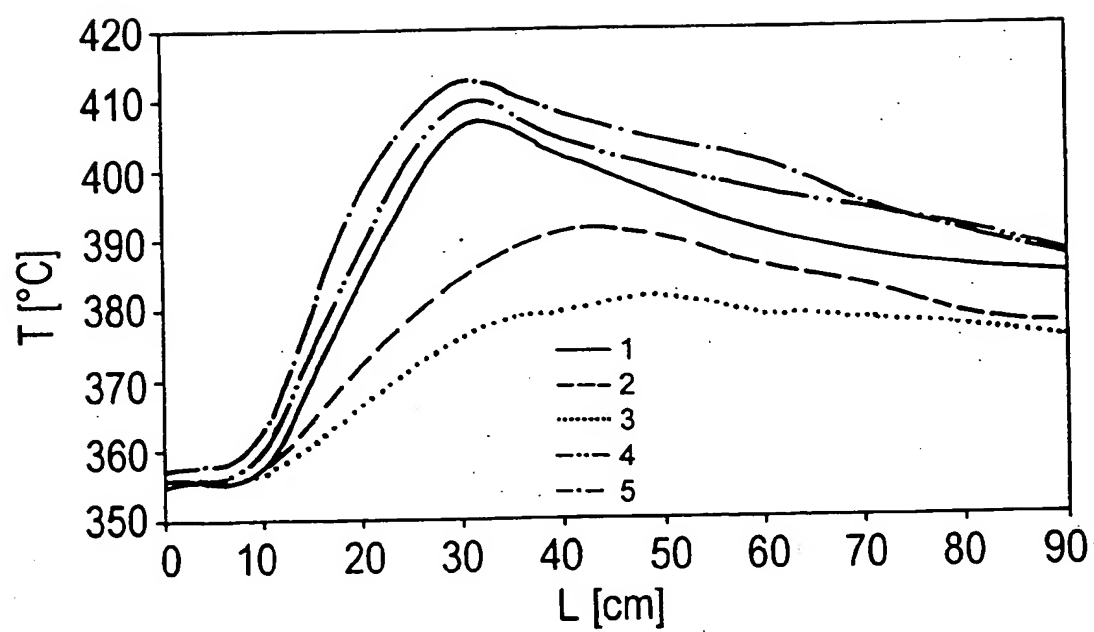
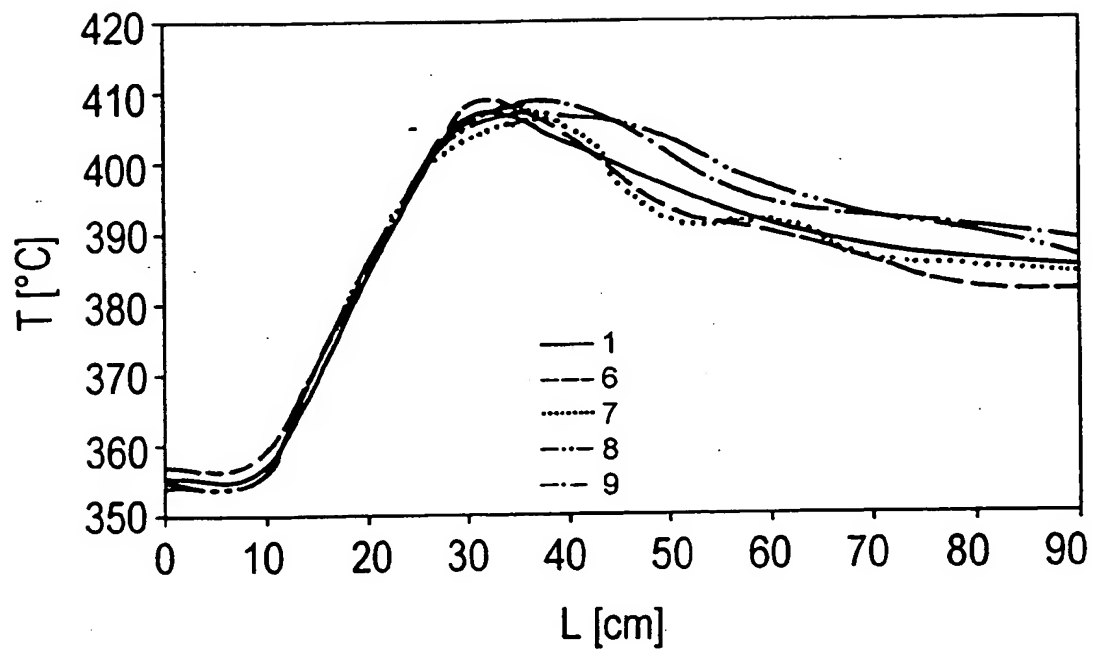


FIG.2





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**